DAS LANDOLT-OUDEMANNS'SCHE GESETZ IN NICHTWÄSSRIGEN LÖSUNGSMITTELN

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE
DER HOHEN
PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER
UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT VON

OTTO JACOBS

AUS STENDAL

JENA 1928

Druck: Thüringer Verlagsanstalt und Druckerei G. m. b. H., Jena

Gutachter: Professor Dr. P. Walden

Allgemeiner Teil

Im Jahre 1873 berichtet *Landolt*[1]) in seiner Veröffentlichung: „Ueber Gesetzmäßigkeiten bezüglich des molekularen Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer Salze" darüber, daß die Molekularrotationen einiger neutraler Salze der Weinsäure nahe miteinander übereinstimmen und demnach die Verschiedenheit des Metalles einen verhältnismäßig nur geringen Einfluß ausübt, der in keinem Verhältnis zu den Atomgewichten steht. *Oudemanns*[2]) fand im Jahre 1879 im Verlaufe von Untersuchungen an Chinaminsalzen, daß die Maxima des spezifischen Drehungsvermögens für die verschiedenen Salze fast übereinstimmen. In der folgenden Tabelle sind seine Werte zusammengestellt.

Angewendete Säure	Beobachtetes Maximum
Oxalsäure	+ 118,1°
Essigsäure	+ 118,0°
Salpetersäure	+ 117,7°
Chlorwasserstoffsäure	+ 117,6°
Ameisensäure	+ 117,5°
Phosphorsäure	+ 117,3°
Chlorsäure	+ 117,2°
Schwefelsäure	+ 116,8°

Er verfuhr bei seiner Arbeit in der Weise, daß er 1 Mol. Alkaloid mit 1 Mol. einer einbasischen und mit ½ Mol. einer zweibasischen Säure auflöste und dann weiterhin die Drehungswerte mit steigender Säurezugabe untersuchte. Dabei zeigte es sich dann, daß das Maximum des spezifischen Drehungsvermögens fast schon erreicht war, wenn man der Base 1 Mol. einer einbasischen und ein halbes Mol. einer zweibasischen Säure zugefügt hatte. Wie man aus der Tabelle ersieht, beträgt die größte Differenz zwischen den einzelnen Zahlen kaum 1 % von dem ganzen Betrage des spezifischen Drehungsvermögens. Er begründete die Uebereinstimmung der Maxima mit folgendem Naturgesetz: „Das spezifische Drehungsvermögen der Alkaloide wird von verschiedenen Säuren in gleicher Weise modifiziert, wenn nur die entstehenden chemischen Verbindungen hinsichtlich der Sättigung des Alkaloids durch die Säure auf gleiche Linie gestellt werden können," oder: „Die einsäurigen Alkaloide besitzen in Form ihrer verschiedenen Salze und unter gleichen Konzentrationsbedingungen dieselbe Rotation und werden dabei nicht beeinflußt von der Natur der Säure."[3]) In der letzten

1) B. B. 6, 1073.
2) L. A. 197, 66 und Arch. Neérland 15, 155.
3) Rec. de Trav. chim. de Pays-Bas 4, 166.

Fassung des Gesetzes spricht *Oudemanns* von einsäurigen Alkaloiden, und zwar aus dem Grunde, weil er bei der Untersuchung der zweisäurigen Alkaloide Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin eine Uebereinstimmung der Maxima nicht gefunden hatte[4]). Die gleiche Gesetzmäßigkeit konnte derselbe Forscher auch für die Salze aktiver Säuren mit inaktiven Basen feststellen. Podocarpinsäure und Chinasäure[5]) behielten nach dem Sättigen mit verschiedenen Basen oder in Form verdünnter Lösungen ihrer Salze nahezu das gleiche Drehungsvermögen. Weiterhin wurde das Gesetz noch oft bestätigt. So führte *Oudemanns* Messungen aus an Conchinamin[6]), *Tykociner* an Brucin, Strychnin, Morphin und Codein[7]). Aus Versuchen über den Einfluß der Konzentration auf die Drehung der äpfelsauren und kamphersauren Salze hatte sich ergeben, daß die Molekularrotation der Salze, die in konzentrierten, wäßrigen Lösungen sehr verschieden ist, um so übereinstimmender wird, je mehr die Verdünnung zunimmt [*Schneider*[8])]. *Sonnenthal*[9]) und *Prybram*[10]) maßen Tartrate verschiedener Metalle, *Kannonikoff*[11]) Tartrate substituierter Amine, *Fayollat*[12]) Alkalisalze der Methyl- und Aethylweinsäure, *Frankland* und *Appleyard*[13]) Salze der aktiven Glyzerinsäure, *Cerkes*[14]) Salze der Chinasäure, *Guye* und *Rossy*[15]) Alkalisalze der aktiven Valeriansäure und Verbindungen der Valeriansäure mit inaktiven organischen Basen, *Purdie*, *Marshall* und *Walker*[16]) Salze der aktiven Methoxy- und Aethylbernsteinsäuren, *Carrara* und *Gennari*[17]) amylschwefelsaure Salze und Salze des aktiven Diisoamylamins, *Zecchini*[18]) Coniinsalze, *Schrebel*[19]) und *Carrara*[20]) Nikotinsalze, *Schuster*[21]) Cinchonidinsalze und *Binz*[22]) Salze des d- und l-Menthylamins. Im Jahre 1893 veröffentlichte *Hädrich*[23]) eine umfangreiche Arbeit über das

4) L. A. 182, 33 und Arch. Neérland 10, 193.
5) Rec. de Trav. chim. de Pays-Bas 4, 171.
6) L. A. 209, 38.
7) Rec. de Trav. chim. de Pays-Bas 1, 144.
8) L. A. 207, 257.
9) Ph. Chem. 9, 656.
10) Wien. Monatsh. 14, 742.
11) J. russ. chem. Ges. 22, 36.
12) Compt. rend. 117, 632.
13) Chem. soc. 63, 296.
14) Compt. rend. 117, 174.
15) Bull. (3) 13, 465.
16) Journ. of Chem. Soc. 1893, 217, 229.
17) Phys. Chem. 17, 561.
18) Phys. Chem. 16, 246.
19) B. B. 15, 2850.
20) Phys. Chem. 16, 244; 14, 562.
21) Wien. Monatsh. 14, 573.
22) Phys. Chem. 12, 734.
23) Phys. Chem. 12, 476.

*Oudemanns*sche Gesetz. Er neutralisierte ein Alkaloid durch verschiedene Säuren und verdünnte die Lösungen mit steigenden Mengen Wasser. Dabei stellte es sich heraus, daß bei jedem Salz von einer gewissen Verdünnung an die molekulare Drehung konstant bleibt und daß die für die verschiedenen Salze erhaltenen Werte auch unter sich konstant waren. Die Untersuchungen erstreckten sich auf Salze des Conchinins, Morphins, Brucins und Strychnins. Die Bedeutung der *Hädrich*schen Arbeit liegt nun darin, daß er eine Erklärung des Gesetzes gab. Auf Grund der Therorie der elektrolytischen Dissoziation, die im Jahre 1887 erschienen war, gab er dem *Oudemanns*schen Gesetz, fußend auf seinen eigenen Untersuchungen und dem vorliegenden umfangreichen Tatsachenmaterial, folgende Fassung: „Das Drehvermögen, nicht allein von Salzen, sondern überhaupt von Elektrolyten, ist in annähernd vollständig dissoziierten Lösungen unabhängig von dem inaktiven Ion." Diese Erklärung des Gesetzes hatte weitere Arbeiten zur Folge. *Eykmann*[24]) untersuchte einige Salze der Shikimisäure mit Alkalien und Erdalkalien und *Colson*[25]) maß Salze der Acetyläpfelsäure. Weiterhin stellte *P. Walden*[26]) Untersuchungen an der α-Bromkampfer-π-sulfosäure und einigen ihrer Metallsalze an. Neben den polarimetrischen Messungen wurden auch gleichzeitig Leitfähigkeitsmessungen ausgeführt. Dabei stellte es sich heraus, daß eine Konstanz der Molekularrotation bei noch verhältnismäßig großer Konzentration eintrat trotz eines recht verschiedenen Dissoziationsgrades, der sich besonders zwischen den Salzen der zweiwertigen Basen und der freien Säure unterschied. Weiterhin behandelte *Rimbach*[27]) das Problem des *Oudemanns*schen Gesetzes. Er ging von folgender Ueberlegung aus: Hängt die Drehungsänderung eines optisch aktiven Elektrolyten von dem Grade der elektrolytischen Dissoziation ab, so müssen die Unterschiede, die schwache und starke Elektrolyte im Verlaufe ihrer Dissoziationskurven zeigen, sich auch bei diesen Verdünnungen in den Drehungskurven nachweisen lassen. Er führte seine Messungen an Mandelsäure und mandelsaurem Natrium in wäßrigen Lösungen aus. Während sich alle aufgeführten Messungen bis höchstens zu einer Verdünnung von $v = 120$ ausgedehnt hatten, verfolgte *Rimbach* die Kurve der Drehungswerte bei der Mandelsäure bis $v = 260{,}7$ und bei dem Natriumsalz sogar bis $v = 300{,}5$. Die Untersuchungen wurden mit einer großen Präzision ausgeführt. Jede Verdünnung wurde — die Mittleren in 100-ccm-, die höheren in 250-ccm-Kolben — für sich hergestellt. Für die Messungen der großen Verdünnungen von $v > 127$ wurden Röhren bis zu 20 dcm Länge verwandt. Und wie verliefen nun die

24) B. B. 26, 1281.
25) Compt. rend. 116, 818.
26) Phys. Chem. 15, 196.
27) Phys. Chem. 28, 251.

Kurven? Bei der Mandelsäure zeigte sie zunächst einen gradlinigen, fallenden Verlauf. Etwa von der Verdünnung $v = 10$ ab fällt sie stark, so daß der Wert bei $v = 260{,}7$ für die Molekularrotation gleich $143{,}3^0$ ist, während bei $v = 3{,}14$ $[\alpha]^D$ noch $157{,}66^0$ ist. Beim mandelsauren Natrium fällt die Kurve von der kleinsten Verdünnung $v = 1{,}68$ bis $v = 22{,}39$, steigt dann bis $v = 75{,}43$, um dann wieder zu fallen. Die Werte für die spezifische Drehung sind folgende:

Verdünnung	$[\alpha]^D$
1,68	$-102{,}29^0$
22,39	$-101{,}61^0$
28,52	$-102{,}21^0$
75,43	$-104{,}51^0$
300,5	$-98{,}5^0$

Die Molekularrotation der Mandelsäure hat bei der größten Verdünnung, also bei schon vorgeschrittener Dissoziation, den Wert $[\alpha]^D = 143{,}7^0$, während das mandelsaure Natrium bei der kleinsten Verdünnung den Wert von $105{,}29^0$ für $[\alpha]^D$ hat. Es ist also ein beträchtlicher Unterschied vorhanden, der dadurch erklärt wird, daß die freie Säure ein schwacher und die Salze starke Elektrolyte sind. Nach den Leitfähigkeitsmessungen *Ostwalds*[28]) ist eine Lösung der Mandelsäure in Wasser bei $v = 256$ nur zu 27,7% dissoziiert, das mandelsaure Natrium dagegen bei gleicher Verdünnung zu 93%. Da nun Leitfähigkeitskurven von starken und schwachen Elektrolyten die gleichen Unterschiede in ihrem Verlaufe zeigen wie die beiden vorliegenden Drehungskurven, so kommt *Rimbach* zu dem Schluß, daß die von *Hädrich* gegebene Erklärung des *Oudemanns*schen Gesetzes, wonach die Drehungsänderungen von Elektrolyten in wäßrigen Lösungen durch die Dissoziation bedingt sind, durch seine Untersuchungen bestätigt wird. Während *Hädrich* den Beweis dafür, daß die Dissoziation der Faktor ist, der die Aenderung der Drehung bedingt, in der Konstanz der Werte bei zunehmender Verdünnung und in der Uebereinstimmung der Werte bei verschiedenen Salzen untereinander sieht, kommt *Rimbach* durch Uebereinstimmung der Drehungskurven mit den Leitfähigkeitskurven zu demselben Schluß, ohne daß eine Konstanz der Drehungswerte, die man ja besonders beim Natriumsalz erwartet hätte, eintritt. *Walker*[29]), der gleichfalls die Mandelsäure und einige ihrer Salze gemessen hat, findet Konstanz bei den einwertigen Basen, bei den zweiwertigen Basen ist ein größerer Unterschied, der wohl durch eine nicht genügend große Verdünnung erklärt werden kann. Eine Nachprüfung der *Hädrich*schen Versuche unternahm *Shinn*[30]). Er untersuchte die Chloride, Sulfate und Nitrate der Alkaloide Strychnin, Brucin, Cichonidin, Mor-

28) Phys. Chem. 2, 840; 3, 272.
29) Roy. soc. of Can. 8, III, 113.
30) C. 1907, II, 509.

phin und Chinin. *Shinn* findet Werte von der gleichen Größenanordnung wie *Hädrich*. Seine Messungen erstrecken sich jedoch über einen größeren Verdünnungsbereich, nämlich von $^1/_{20}$ n bis $^1/_{1250}$ n. Die Brucinsalze zeigen alle stetig abnehmende Rotation. Von den Strychninsalzen zeigt das Nitrat konstante Molekularrotation für verschiedene Verdünnungsgrade, dagegen Chlorid und Sulfat schwaches Wachstum der Drehung bis zu einem Maximum. Die Rotationen aller anderen untersuchten Salze erreichen in ca. $^1/_{80}$ n-Lösung ein Maximum und nehmen dann mehr oder weniger rasch ab. Dadurch werden z. B. die Drehungen von Morphinsulfat und Morphinnitrat mit zunehmender Verdünnung mehr und mehr verschieden. *Shinn* kommt zu dem Schluß, daß das *Oudemanns*sche Gesetz für mäßig verdünnte wäßrige Lösungen scheinbar zutrifft, in verdünnten aber große Abweichungen auftreten, und daß sich die Resultate nicht mit der Dissoziationstheorie in Einklang bringen lassen. Auf Grund von Messungen des Drehungsvermögens der d-Kampfersulfonsäure kommt *Hantzsch*[31]) zu dem Schluß, daß nicht die Ionisation, sondern nur die Solvatation optische Effekte hervorruft. Bei den Messungen hatte sich ergeben, daß sich die Drehungswerte von $^1/_8$ n-Lösung an, in der noch 20% nichtdissoziiert sind, bei weiterer Verdünnung nicht mehr ändern.

Ein eventueller Einfluß des Dissoziationsgrades auf die Drehungswerte müßte sich auch dadurch feststellen lassen, daß man einerseits den Dissoziationsgrad durch schwächer ionisierende Solventien, andererseits durch Zusatz gleichartiger Ionen zurückdrängt. Auf die hierüber vorliegenden Untersuchungen soll nicht ausführlicher eingegangen werden. *P. Walden*[32]) verringerte bei seinen Messungen an der α-Bromkampfer-π-sulfosäure den Dissoziationsgrad durch Zusatz von Aceton. Die freie Säure zeigte bei einer Verdünnung von $v = 30$ in wäßriger Lösung eine Molekulardrehung von $+273^0$ bei einem Dissoziationsgrade von 92,7%, während sie in einem Lösungsgemisch von 7 Teilen Wasser und 93 Teilen Aceton bei der gleichen Verdünnung eine Drehung von $+343^0$ bei einem Dissoziationsgrade von 5,9% hatte. Versuche mit Zusätzen gleichartiger Ionen zu optisch aktiven Elektrolyten führte *Bongiovanni*[33]) aus. Zum Beispiel wurde eine 20%ige Kaliumtartratlösung einmal mit Wasser, das zweite Mal hingegen mit dem gleichen Volumen gesättigter Kaliumnitratlösung auf 100 ccm aufgefüllt und in beiden Fällen Leitvermögen und Drehungsvermögen bestimmt. Das Leitvermögen war, wie man voraussehen konnte, erheblich zurückgegangen, das Drehungsvermögen dagegen blieb

31) Ztschr. f. Elektrochem. 1924, Bd. 30, 196. Nach einer gütigen Privatmitteilung von Herrn Geheimrat *Hantzsch* handelt es sich um eine noch nicht veröffentlichte Arbeit.

32) a. a. O.

33) Gazz. chim. ital. 42, I, 179—185; 194—196.

unverändert. Das gleiche Resultat ergab sich, als Kaliumnitrat durch Kaliumsulfat und Kaliumtartrat durch Seignettesalz ersetzt wurde. Ebenso verhalten sich die Systeme Chininbisulfat-Kaliumsulfat, sowie Chinindichlorhydrat-Kalziumchlorid, Chininbisulfat-Chinindichlorhydrat. In letzterem Falle ist das aktive Ion beiden Bestandteilen gemeinsam. Wir haben aber beide Male eine Verminderung des Dissoziationsgrades, dem einmal ein anderer Drehungswert, das andere Mal derselbe Drehungswert gegenübersteht.

Ueber Untersuchungen von optisch aktiven Elektrolyten in nichtwäßrigen Lösungsmitteln liegt bisher wenig Material vor. So hat *Shinn*[34]) das Chininoleat in Chloroformlösung untersucht. Auch bei diesem sehr schwach ionisierenden Solvens nehmen bei steigender Verdünnung, wie bei den Chininsalzen in wäßriger Lösung, die Drehungswerte zu. *Cerkez*[35]) untersuchte die Chinate in alkoholischer Lösung. Die Endwerte liegen hier zwischen -9^0 und -40^0, während in Wasser die Extreme bei -43^0 und -49^0 zu finden sind. Dagegen sind das Jodid, Perchlorat und Nitrat von Chinamin in alkoholischer Lösung untereinander gleich. Einen Ueberblick über die Endwerte verschiedener Elektrolyte in Wasser und Alkohol möge die folgende Tabelle geben[36]):

	Alkohol	Differenz	Wasser	Differenz
Chinaminsalze	130—135	5	117—118	1
Conchinaminsalze	200—234	34	228—229	1
Chinidinsalze	233—255	22	322—329	7
Cichoninsalze	206—240	34	288—289	1
Cinchonidinsalze	—114 bis —161	47	176—180	4
Chinate	—9 bis —40	31	43—49	6
Chininsulfat	—212	—	—279	—
Nitrotinacetat	—65	—	+ 13,8	—

Die Extreme liegen in Alkohol bedeutend weiter auseinander als in Wasser. Besonders interessant ist der Wechsel des Vorzeichens bei Nikotinacetat.

Die chemische Literatur weist demnach vorwiegend nur polarimetrische Prüfungen an wäßrigen Lösungen, daneben vereinzelt auch an alkoholischen auf. Da eine Untersuchung eines optisch aktiven, starken Elektrolyten in den verschiedensten, in ihren Dissoziationsvermögen stark auseinandergehenden, nichtwäßrigen Solventien noch nicht vorlag, so wurde auf Anregung von Herrn Prof. Dr. *P. Walden* diese Aufgabe hiermit in Angriff genommen. Einerseits sollte geprüft werden, ob das *Oudemanns*sche Gesetz auch in solchen nichtwäßrigen Lösungen Gültigkeit habe, andererseits sollten eventuell dadurch Anhaltspunkte für eine Erklärung der Veränderlichkeit der Drehung, die mit der Verdünnung und

34) a. a. O.
35) a. a. O.
36) *van 't Hoff:* Lagerung der Atome. Braunschweig 1908, S. 80.

bei den verschiedenen Solventien auftritt, erbracht werden, ob es das Ion sei, die Moleküle als solche, Solvatbildung oder Polymerie.

Die weitere Arbeit soll in drei Teile zerfallen. Zuerst sollen die praktischen Versuche beschrieben werden. Im zweiten Teil sollen die erhaltenen Resultate diskutiert werden, und eine Zusammenfassung der Arbeit soll den Schluß bilden.

Experimenteller Teil

Die Untersuchungen wurden mit einem *Lippich*schen Halbschattenpolarisator mit dreiteiligem Gesichtsfeld angestellt. Die Rohrlänge betrug 2,2 dcm, der Teilkreis gestattete eine Ablesung mittels Nonius von $^1/_{50}{}^0$. Gegen Ende der Arbeit wurde mir ein Apparat der gleichen Konstruktion zur Verfügung gestellt, dessen Rohrlänge jedoch 4 dcm betrug. Am Teilkreis konnte mittels Nonius noch $^1/_{100}{}^0$ abgelesen werden. Eine Beschreibung und Abbildung der Apparate findet sich in „*Schulz-Gleichen*, Die Polarisationsapparate und ihre Anwendung, Stuttgart 1919, S. 78ff.". Der Apparat mit der Rohrlänge von 2,2 dcm erwies sich leider für die gestellte Aufgabe als zu klein. Mit ihm wurden alle Messungen ausgeführt mit Ausnahme einiger weniger, die später besonders gekennzeichnet sind. Der Nullpunkt der Instrumente wurde vor jeder Versuchsreihe genommen, er änderte sich im Laufe der Arbeit nicht.

Als Beleuchtungsquelle diente ein großer Bunsenbrenner, in dessen Flamme mittels eines Platinringes ein Gemisch von gleichen Teilen Natriumbromid und Natriumchlorid verdampft wurde. Auf ein *Lippich*sches Lichtfilter wurde verzichtet, da es sich ja weniger um die absoluten Drehungswerte als um den Unterschied der einzelnen Werte untereinander handelte. Zur Reinigung des Lichtes diente nur eine Gelbscheibe, die sich vorn im Apparat eingebaut fand.

Die Beobachtungsröhren waren aus Glas und wurden beiderseits durch Glasplatten mittels Schraubengewindes verschlossen. Ein zu starkes Anpressen der Deckplatten bei den Messungen wurde vermieden. Ueber die Röhre war ein Kühlmantel gezogen, durch den Wasser von 18^0, das einem etwa 40 l enthaltenden Thermostaten entnommen wurde, hindurchfloß. Die Temperatur wurde auf $\pm 0{,}2^0$ innegehalten. Für die Messungen wurde die Röhre zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether gespült und durch Hindurchsaugen eines Luftstromes getrocknet. Nach dem Ausspülen mit dem Lösungsmittel wurde die Lösung mittels einer Pipette eingefüllt.

Die Lösungen wurden in folgender Weise hergestellt: Die abgewogene Substanz wurde in einem 20-ccm-Kölbchen aufgelöst, die Lösung durch Einstellen in einen Thermostaten auf 18^0 gebracht und mit dem Lösungsmittel von derselben Temperatur bis zur Marke aufgefüllt. Filtrationen wurden nach Möglichkeit vermieden. Nach dem Polarisieren dieser Lösung wurden der Beobachtungsröhre mittels einer Pipette 10 ccm entnommen und in einem Kölbchen mit 10 ccm des reinen Lösungsmittels vermischt. Bei den Messungen in iso- und n-Butylalkohol wurde jede Lösung für sich hergestellt durch Auflösen einer gewogenen Menge Substanz in einem 20-ccm-Kölbchen.

Bei der geringen Länge der Beobachtungsröhre kamen zur Untersuchung nur Elektrolyte in Betracht, die eine große Drehung hatten. Zuerst wurden Versuche mit Morphinsalzen angestellt; sie mußten jedoch abgebrochen werden. (Das Morphin war im Jahre 1923 aus finanziellen und gesetzlichen Gründen schwer zu beschaffen.) Darauf wurden Chininsalze in Arbeit genommen. Das Chlorid, Monochloracetat, Perchlorat und Sulfat wurden in der Weise hergestellt, daß eine abgewogene Menge Chinin in einer abgemessenen, titrierten, wäßrigen Lösung der Säure durch Schütteln aufgelöst wurde. Beim langsamen Eindunsten kristallisierten alle Salze sehr schön. Für die Messungen konnten natürlich nur wasserfreie Salze genommen werden. Beim Erhitzen auf 105° unter gewöhnlichem Druck zersetzten sich das Monochloracetat und das Perchlorat. Ersteres nahm eine rotviolette Farbe an, letzteres eine braune. Die wäßrige Lösung dieses braunen Perchlorats ergab mit Silbernitrat einen Chlorsilberniederschlag. Es hatte also eine Reduktion der Perchlorsäure stattgefunden, wie sie bei den Salzen dieser Säure mit anderen Alkaloiden schon in wäßriger Lösung beobachtet wurde. Beim Erhitzen im Vakuum auf 40° zeigten sich dieselben Erscheinungen. Ebenso konnte das Chlorid nicht wasserfrei und rein erhalten werden. Beim Erhitzen auf 105° trat eine Graufärbung des Salzes auf. Im Vakuum auf 60° erhitzt wurde nicht alles Wasser abgespalten, während bei höherer Temperatur wieder eine Graufärbung auftrat. Weder eine Titration des Cl-Ions noch eine Titration des Chinin-Ions nach *Bronne*[1]) ergab die berechneten Werte. Einzig das Sulfat ließ sich wasserfrei darstellen. Endlich wurden Versuche mit Mandelsäure, mandelsauren Salzen, α-Bromkampfer-α-sulfosäure und α-Bromkampfer-π-sulfosäure angestellt. Mit der

α-Bromkampfer-π-sulfosäure

$C_{10}H_{14}Br \cdot O \cdot SO_2OH \quad M = 311$

und ihrem Tetraäthylammoniumsalz

$C_{10}H_{14}BrOSO_3N(C_2H_5)_4 \quad M = 440$

wurden die Messungen durchgeführt. Die Körper waren für die vorliegenden Versuche besonders gut geeignet; einmal besitzen sie ein großes Drehungsvermögen, das andere Mal sind sie auch starke Elektrolyte, wie die *Weldens*chen Messungen[2]) gezeigt haben. Um auch einen Vergleich der Drehungskurven der beiden Elektrolyte mit einem Nichtelektrolyten zu haben, wurden auch Versuche mit dem

α-Bromkampfer-π-sulfochlorid

$C_{10}H_{14}Br \cdot O \cdot SO_2Cl \quad M = 330$

angestellt.

Die Säure wurde durch Hydrolyse aus dem Chlorid hergestellt, das

1) C. 1909, II, 1947.
2) a. a. O.

teils nach dem Verfahren von *Kipping* und *Poppe*[3]) bereitet, teils von *Kahlbaum* und *Schuchardt* bezogen wurde. Es gelang jedoch nicht, die Säure rein darzustellen in den Mengen, wie sie für die Untersuchungen benötigt wurden. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung, aus der der Chlorwasserstoff durch Methylalkohol bei großen Verdünnungen entfernt war, trat immer eine Gelbfärbung auf. Auch das Eindampfen im Vakuum bei 25° und Lichtabschluß vermochten nichts daran zu ändern. Ein Umkristallisieren der Kristalle aus Wasser war sehr verlustreich, da sich der Kristallbrei nicht absaugen ließ, sondern nur auf Ton getrocknet werden konnte. Durch häufiges Umkristallisieren aus Wasser würde man sicher eine Säure vom Schmelzpunkt 195—196° erhalten, es müßten aber, um eine genügende Ausbeute zu bekommen, große Mengen Chlorid in Arbeit genommen werden. So gelang es einmal, aus 10,0 Chlorid 0,6 Säure vom Schmelzpunkt 187° zu erhalten. Ein weiteres Umkristallisieren hätte jedoch ein Minimum an Ausbeute gebracht. Auch organische Solventien wurden versucht, entweder für sich allein oder in Kombination mit einem anderen. Es ließ sich jedoch auf keine Weise eine Kristallisation erzielen. So wurde schließlich eine Säure benutzt, die bei 173° schmolz.

Titration mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge:

0,3618 gebrauchten 12,4 ccm Lauge = 106,6 %,
0,4037 „ 13,8 „ „ = 106,3 %.

Phenolphtalein als Indikator (1 ccm $^1/_{10}$ n-NaOH = 0,0311 α-Bromkampfer-π-sulfosäure). Die titrierten Lösungen wurden auf 100 ccm aufgefüllt und polarisiert. Es entsprachen 0,3618 Säure 0,3862 Natriumsalz und 0,4037 0,4310.

Bromkampfersulfosaures Natrium M = 332 in H_2O.

c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	
0,3862	+ 0,64	+ 75,3	+ 250	t = 18°
0,4310	+ 0,72	+ 75,9	+ 252	Rohrlänge 2,2 dcm.

Die Molekulardrehungen stimmen gut überein mit denen der freien Säure, wie sie weiter unten aufgeführt sind (vgl. S. 13).

Das Tetraäthylammoniumsalz wurde durch Neutralisieren der wäßrigen Lösung der Säure mit Tetraäthylammoniumhydroxyd Merck hergestellt. Die Lösung wurde im Vakuum zur Trockne verdampft und der Rückstand über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Aus einer Mischung von Chloroform und Toluol kristallisierte das Salz in kurzen, derben Nadeln, die nach dem Trocknen bei 239° schmolzen. Beim Erhitzen des Salzes auf 120° trat kein Gewichtsverlust ein.

Analyse (Br.-Bestimmung nach *Carius*):

0,2990 ergeben berechnet AgBr = 0,0934, Br in % berechnet 18,15,
gefunden AgBr = 0,0969, „ „ % „ 18,83.

3) J. of chem. soc. 63, 577; 67, 356.

Das α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorid war von *Schuchardt* bezogen. Schmelzpunkt 136—137°.

Für die Auswahl der Lösungsmittel war einmal die Dielektrizitätskonstante, das andere Mal die Körperklasse, dem das Solvens angehört, maßgebend. Die Löslichkeitsbestimmungen wurden mit dem Tetraäthylammoniumsalz ausgeführt. Genügend groß war die Löslichkeit in folgenden Solventien: Diäthylsulfid, Phenol, Benzylalkohol, Mesityloxyd, Chloroform, Methylalkohol, Aethylalkohol, Acetonitril, n-Propylalkohol, n- und iso-Butylalkohol, Tetrachloräthan, Essigsäureanhydrid, gering- und unlöslich in Methylenchlorid, aliphathischen Estern, Cyclohexanol, Anilin, Benzol, Benzonitril, Aethylbenzanilin, Nitrobenzol, Tetralin, Pyridin und Piperidin.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

M = Molekulargewicht,
v = Literzahl, in der M in Grammen enthalten ist,
l = Rohrlänge = 2,2 dcm,
c = Konzentration = g-Substanz in 100 ccm-Lösung,
α^D = Drehungswinkel bei Natriumlicht,

$$[\alpha]^D = \text{spezifische Drehung} = \frac{100.\ \alpha}{l.\ c.}$$

$$M^D = \text{Molekulardrehung} = \frac{M.\ \alpha}{l.\ c.}$$

In den Tabellen sind auch die Werte aufgenommen worden, die aus nicht erkennbarer Ursache offensichtlich falsch sind. Sie sind eingeklammert und nicht mit zur Auswertung herangezogen worden.

A. Wasser DK = 81

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure. M = 311.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,7535	+ 4,91	+ 81,1	+ 252	11,29	2,24
2.	1.9475	3.53	82,4	256	15,97	2.52
3.	1,3767	2,45	80,9	252	22,59	2,82
4.	0,9737	1,77	82,6	257	31,94	3,17
5.	0,8230	1,45	80,1	249	37,79	3,36
6.	0,6170	1,07	78,8	245	50,40	3.69
7.	0,4868	0,87	81,2	253	63,89	3,40
8.	0,4725	0,81	77,9	242	65,82	4,04
9.	0,4115	0,72	79,5	247	75,58	4,23
10.	0,3085	0,55	81,0	252	100,8	4,65
[11.	0,2362	0,52	100,1	311	131,7	5,09]
12.	0,2057	0,38	84,0	261	151,2	5,33

$[M]^D$ im Mittel = + 251°.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium. M = 440.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,3355	+ 3,20	+ 62,3	+ 274	18,85	2,66
2.	1,1677	1,61	62,7	276	37,71	3,35
3.	1,0935	1,50	62,4	275	40,27	3,43
4.	0,7205	0,97	61,2	270	61,1	3,94
[5.	0,5833	0,76	59,2	261	75,49	4,23]
6.	0,5467	0,74	61,5	271	80,55	4,32
7.	0,5410	0,73	61,3	270	81,40	4,33
8.	0,4595	0,61	60,3	266	95,83	4,58
9.	0,2733	0,37	61,5	271	161,1	5,44
10.	*0,2714	0,66	60,8	268	162,3	5,45
11.	0,2705	0,37	62,2	274	162,8	5,46
12.	*0,2304	0,57	61,8	272	191,1	5,76
13.	0,2298	0,31	61,3	270	191,6	5,77
[14.	*0,2058	0,49	59,5	262	214,0	5,98]
15.	*0,1962	0,48	61,2	269	224,4	6,08
16.	*0,1708	0,43	62,9	277	257,8	6,37
[17.	0,1352	0,21	70,6	311	325,7	6,88]
[18.	*0,1346	0,35	65,0	286	327,2	6,89]
19.	*0,1306	0,32	61,3	270	337,2	6,96
[20.	0,1149	0,17	67,2	296	383,2	7,26]
21.	0,0676	0,09	60,5	266	651,4	8,67
22.	0,0574	0,08	63,4	279	767,2	9,15

Mittelwert für $[M]^D = + 272^0$.

Die mit einem * versehenen Messungen wurden mit dem größeren Polarisationsapparat ausgeführt. l = 4 dcm, t = 20°.

B. Aethylalkohol DK = 25,8

Der Alkohol wurde 5 Stunden am Rückflußkühler mit Aetzkalk gekocht. Die Fraktion, die zwischen 77,6—78,3° überging, wurde zu den Messungen benutzt.

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,7295	+ 5,77	+ 96,1	+ 299	11,39	2,25
2.	1,3740	2,86	94,6	294	22,63	2,83
3.	1,3647	2,88	95,9	298	22,79	2,84
4.	0,8290	1,73	94,9	295	37,52	3,35
5.	0,6870	1,42	94,0	292	45,27	3,56
6.	0,6823	1,46	97,3	302	45,58	3,57
7.	0,5915	1,21	93,0	289	52,58	3,75
8.	0,4145	0,87	95,4	297	75,03	4,22
9.	0,3435	0,70	92,6	288	90,54	4,49
10.	0,2957	0,61	93,8	292	105,2	4,72
[11.	0,2072	0,51	112,1	348	150,1	5,31]

Mittelwert für $[M]^D = + 295^0$.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	3,3630	+ 5,35	+ 72,3	+ 319	13,09	2,18
2.	1,6815	2,68	72,5	319	26,19	2,97
3.	1,5670	2,40	72,2	318	28,10	3,04
4.	0,9460	1,47	70,6	311	46,55	3,60
5.	0,8408	1,33	71,9	317	52,37	3,74
6.	0,7835	1,25	72,5	319	56,20	3,83
7.	0,4975	0,78	71,2	314	88,51	4,46
8.	0,4730	0,75	72,1	317	93,10	4,53
9.	0,4204	0,66	71,4	314	104,8	4,71
[10.	0,3917	0,66	76,6	337	112,4	4,83]
[11.	0,3275	0,49	68,0	300	134,4	5,12]
12.	0,2488	0,38	69,4	306	177,0	5,62
13.	0,2365	0,37	71,1	313	186,2	5,71
14.	0,1958	0,32	74,3	327	224,9	6,08
15.	0,1637	0,26	72,3	318	269,0	6,46
16.	0,1244	0,20	73,1	322	354,0	7,07
[17.	0,1182	0,20	76,9	339	372,5	7,20]
[18.	0,0818	0,08	44,5	196	538,3	8,14]
[19.	0,0622	0,09	65,8	290	708,0	8,91]

Mittelwert für $[M]^D = + 317^0$.

III. α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorid.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	3,7410	+ 10,32	+ 125,4	+ 414	8,82	2,06
2.	1,8705	5,16	125,4	414	17,64	2,60
3.	1,5330	4,20	124,5	411	21,53	2,78
4.	1,4245	3,91	124,8	412	23,17	2,85
5.	0,7665	2,11	125,1	413	43,05	3,51
6.	0,7123	1,96	125,1	413	46,33	3,59
7.	0,3561	0,97	123,8	409	92,67	4,53

Mittelwert für $[M]^D = + 412^0$.

C. Methylalkohol DK' = 31,2

Methylalkohol „Kahlbaum" wurde 5 Stunden mit Aetzkalk unter Rückfluß gekocht. Die Anteile, die zwischen 64—65^0 übergingen, gelangten zur Verwendung.

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,4190	+ 4,65	+ 87,4	+ 271	12,86	2,34
2.	1,3165	2,56	88,4	275	23,62	2,87
3.	1,2095	2,32	88,4	271	25,71	2,95
4.	0,9395	1,79	86,6	269	33,10	3,21
5.	0,8150	1,54	85,9	267	38,16	3,37
6.	0,6582	1,29	89,1	277	47,25	3,62
7.	0,6047	1,17	87,9	274	51,43	3,72

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
8.	0,5310	+ 0,99	+ 84,7	+ 263	58,57	3,88
9.	0,4697	0,91	88,1	274	66,21	4,05
10.	0,4075	0,83	91,7	288	76,32	4,24
11.	0,3795	0,76	91,0	283	81,95	4,34
12.	0,3291	0,63	87,0	271	94,50	4,56
13.	0,2655	0,52	89,0	277	117,1	4,89
14.	0,2348	0,46	89,1	277	132,4	5,10
[15.	0,2037	0,45	100,4	312	152,7	5,35]

Mittelwert für $[M]^D = + 274^0$.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	3,4317	+ 5,09	+ 67,4	+ 297	12,83	2,34
2.	1,7158	2,55	67,6	297	25,66	2,95
3.	1,3510	1,99	67,0	295	32,6	3,19
4.	1,1710	1,73	67,2	296	37,6	3,35
5.	0,8579	1,29	68,3	301	51,33	3,72
6.	0,7340	1,09	67,5	297	60,0	3,91
7.	0,6755	0,99	66,6	293	65,2	4,02
8.	0,5855	0,86	66,8	294	75,2	4,22
9.	0,5715	0,83	65,7	291	77,1	4,26
10.	0,3670	0,53	65,6	289	120,0	4,93
11.	0,3378	0,49	65,9	290	130,4	5,07
12.	*0,3006	0,81	67,4	297	146,5	5,27
13.	0,2922	0,43	66,9	295	150,7	5,32
14.	*0,2862	0,78	68,1	300	153,9	5,36
15.	0,2857	0,43	68,4	301	154,2	5,36
16.	*0,2210	0,59	66,7	294	199,3	5,84
17.	*0,1984	0,53	66,8	294	221,9	6,06
18.	0,1835	0,29	71,8	316	240,0	6,21
19.	0,1689	0,27	72,7	320	260,7	6,39
20.	*0,1602	0,42	65,5	289	274,9	6,50
21.	0,1461	0,23	71,6	315	301,4	6,71
22.	0,1428	0,23	73,2	322	308,4	6,76
23.	*0,1028	0,28	68,1	300	428,4	7,54
24.	0,0917	0,13	64,4	284	480,2	7,83
25.	0,0714	0,11	70,0	308	616,8	8,51

Mittelwert für $[M]^D = + 299^0$.

Die mit einem * versehenen Messungen wurden mit dem größeren Polarisationsapparat ausgeführt. Rohrlänge 4 dcm, $t = 21^0$.

III. α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorid.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	3,3695	+ 8,79	+ 119,0	+ 391	9,79	2,14
2.	1,9705	5,10	117,6	388	16,75	2,56
3.	1,6847	4,38	118,2	390	19,59	2,70
4.	1,3800	3,57	117,6	388	23,91	2,88
5.	0,9852	2,56	118,1	390	33,50	3,22

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
6.	0,8423	+ 2,20	+ 118,7	+ 392	39,18	3,40
7.	0,6900	1,78	117,3	387	47,83	3,63
8.	0,4926	1,28	118,1	390	66,99	4,06

Mittelwert für $[M]^D = + 389^0$.

D. Chloroform DK = 5,14

Chloroform „Kahlbaum" wurde über Natrium getrocknet und abdestilliert. Kp. 61^0.

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,1750	+ 4,48	+ 93,6	+ 292	14,30	2,43
2.	1,7390	3,60	94,1	293	17,88	2,62
3.	1,0875	2,23	93,2	290	28,60	3,06
4.	0,9245	1,86	91,5	284	33,64	3,23
5.	0,8695	1,73	90,4	281	35,77	3,30
6.	0,7355	1,48	91,5	284	42,28	3,48
7.	0,5437	1,14	95,3	296	57,20	3,85
8.	0,5170	1,08	95,0	295	60,15	3,92
9.	0,4622	0,92	90,5	281	67,29	4,07
10.	0,4190	0,84	91,1	283	74,22	4,20
11.	0,3677	0,74	91,5	284	84,58	4,39
12.	0,2585	0,56	96,2	302	120,3	4,94
[13.	0,2311	0,53	104,2	324	134,5	5,12]
[14.	0,2095	0,53	115,0	358	148,5	5,30]
[15.	0,1292	0,19	66,8	213	240,7	6,22]

Mittelwert für $[M]^D = + 289^0$.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,0890	+ 3,22	+ 70,0	+ 309	21,1	2,76
2.	1,4230	2,23	71,2	314	30,9	3,14
3.	1,3985	2,23	72,5	319	31,5	3,16
4.	1,1155	1,71	69,7	307	39,5	3,40
5.	1,0445	1,60	69,6	307	42,2	3,48
6.	0,6992	1,11	72,2	318	63,0	3,98
7.	0,6680	1,06	72,1	318	65,9	4,04
8.	0,6585	1,03	71,1	313	66,9	4,06
9.	0,5578	0,87	70,9	312	78,9	4,29
10.	0,5222	0,79	68,8	303	84,3	4,39
11.	0,3790	0,58	69,6	307	116,2	4,88
12.	0,2789	0,43	70,1	309	157,9	5,40
13.	0,3292	0,51	70,4	310	133,8	5,00
[14.	0,2611	0,43	74,9	330	168,7	5,53]
15.	0,1895	0,28	67,3	296	232,4	6,15
[16.	0,1646	0,28	77,3	341	267,5	6,44]
17.	0,1394	0,21	68,5	309	315,9	6,81

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
18.	0,0947	+ 0,14	+ 67,2	+ 296	465,0	7,75
[19.	0,0823	0,14	77,3	341	535,1	8,12]
20.	0,0697	0,11	71,7	316	631,8	8,58

Mittelwert für $[M]^D = + 310^0$.

III. α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorid.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,5720	+ 7,36	+ 130,1	+ 429	17,12	2,58
2.	2,2035	6,30	130,0	429	19,98	2,71
3.	1,4380	4,17	131,8	435	22,95	2,84
4.	1,3380	3,83	130,1	429	24,66	2,91
5.	1,2860	3,69	130,4	430	34,24	3,25
6.	1,1017	3,16	130,4	430	39,97	3,42
7.	0,7190	2,07	130,9	432	45,90	3,58
8.	0,6690	1,96	133,2	439	49,33	3,67
9.	0,6430	1,84	130,1	429	68,48	4,09
10.	0,5508	1,59	131,2	433	79,95	4,31
11.	0,3595	1,05	132,8	438	91,79	4,51
12.	0,3330	0,95	129,7	428	99,10	4,63

Mittelwert für $[M]^D = + 432^0$.

E. Tetrachloräthan DK = 8,15[4])

Tetrachloräthan „Wacker" wurde einige Zeit über frisch geglühtem Kaliumkarbonat stehengelassen und dann fraktioniert. Die Fraktion, die bei 145,8 überging, gelangte zur Verwendung.

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,1595	+ 4,85	+ 102,1	+ 317	14,40	2,43
2.	1,4385	3,27	103,3	321	21,62	2,79
3.	1,0797	2,43	102,3	318	28,80	3,07
4.	0,9490	2,14	102,5	319	32,77	3,20
5.	0,7192	1,64	103,6	322	43,24	3,51
6.	0,6185	1,39	102,1	318	50,28	3,69
7.	0,5398	1,21	101,9	317	57,61	3,86
8.	0,4745	1,08	103,4	321	65,54	4,03
9.	0,4405	1,01	104,2	324	70,60	4,13
10.	0,3092	0,72	105,8	329	100,6	4,65
11.	0,2372	0,53	101,5	316	131,1	5,08
12.	0,2202	0,50	103,2	321	141,2	5,21

Mittelwert für $[M]^D = + 320^0$.

4) Phys. Chem. 111, 461.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,6570	+ 4,43	+ 75,8	+ 334	16,60	2,55
2.	1,4650	2,43	75,4	332	30,10	2,88
3.	1,3285	2,21	75,3	331	33,10	3,21
4.	0,9055	1,49	74,8	329	48,63	3,65
5.	0,7325	1,21	75,1	331	60,12	3,91
6.	0,7065	1,17	75,3	332	62,33	3,96
7.	0,4585	0,76	75,3	332	96,40	4,58
8.	0,4527	0,75	75,3	332	97,27	4,60
9.	0,3662	0,59	73,2	322	120,9	4,57
10.	0,3532	0,58	74,6	329	124,7	4,50
11.	0,2292	0,38	75,3	332	192,1	5,77
12.	0,2264	0,37	74,3	327	194,5	5,79
13.	0,1831	0,30	74,5	328	240,5	6,22
14.	0,1766	0,29	74,6	329	249,4	6,29
[15.	0,1146	0,18	71,4	314	384,3	7,27]
[16.	0,1132	0,18	72,2	318	389,0	7,30]

Mittelwert für $[M]^D = + 330^0$.

III. α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorid.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,4015	+ 7,01	+ 132,7	+ 438	13,74	2,40
2.	1,7935	5,24	132,8	438	18,40	2,64
3.	1,5380	4,49	132,7	438	21,46	2,78
4.	1,2007	3,52	133,2	440	27,48	3,02
5.	0,8967	2,63	133,3	439	36,57	3,32
6.	0,7690	2,25	133,0	439	42,91	3,50
7.	0,6003	1,75	132,5	437	54,97	3,80
8.	0,3845	1,14	134,8	445	85,82	4,41

Mittelwert für $[M]^D = + 439^0$.

F. Essigsäureanhydrid

Essigsäureanhydrid „Kahlbaum" wurde über frisch geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und abdestilliert. Kp. $138{,}8^0$.

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,3610	+ 4,99	+ 96,1	+ 299	13,17	2,36
2.	1,1805	2,49	95,9	298	26,34	2,97
3.	1,0045	2,14	96,8	301	30,96	3,14
4.	0,6285	1,31	94,7	297	49,48	3,67
5.	0,5902	1,25	96,3	300	52,69	3,75
6.	0,5022	1,07	96,8	301	61,93	3,96
7.	0,4350	0,92	96,1	299	71,49	4,15
8.	0,3142	0,70	101,3	315	98,98	4,63
[9.	0,2175	0,50	104,5	325	143,0	5,23]

Mittelwert für $[M]^D = + 301^0$.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,2055	+ 3,67	+ 75,6	+ 333	19,97	2,71
2.	1,8535	3,06	75,0	330	23,76	2,87
3.	1,1490	1,86	73,6	324	38,32	3,37
4.	1,1027	1,83	75,4	332	39,93	3,42
5.	0,9855	1,61	74,3	327	44,68	3,55
6.	0,9267	1,52	74,6	328	47,52	3,62
7.	0,5514	0,90	74,2	327	79,86	4,31
8.	0,4977	0,82	74,9	330	89,48	4,46
9.	0,4633	0,77	75,5	333	95,05	4,56
10.	0,2872	0,46	72,8	321	153,3	5,35
11.	0,2488	0,41	74,9	330	177,8	5,61
12.	0,1436	0,24	76,0	335	306,7	6,74
13.	0,1244	0,20	73,1	322	354,0	7,07

Mittelwert für $[M]^D = + 329^0$.

III. α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorid.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	1,5700	+ 4,43	+ 128,3	+ 423	21,02	2,76
2.	1,1920	3,35	127,7	422	27,68	3,03
3.	0,8335	2,36	128,7	425	39,59	3,41
4.	0,7850	2,21	128,0	422	42,04	3,48
5.	0,5960	1,68	128,1	423	55,37	3,81
6.	0,4167	1,19	129,8	428	79,19	4,29
7.	0,3925	1,12	129,7	428	34,08	4,38

Mittelwert für $[M]^D = + 424^0$.

G. Acetonitril DK = 38,8

Acetonitril „Kahlbaum" wurde über Phosphorpentoxyd destilliert. Kp. 92,3°.

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	1,9740	+ 3,94	+ 90,7	+ 282	15,76	2,51
2.	1,6805	3,36	90,9	282	18,51	2,65
3.	0,9870	1,96	90,3	281	31,51	3,16
4.	0,8402	1,69	91,4	284	37,01	3,33
5.	0,8350	1,70	92,5	288	37,25	3,34
6.	0,7940	1,66	95,0	296	39,17	3,40
7.	0,4935	0,98	90,3	281	63,02	3,98
8.	0,4201	0,85	92,0	286	74,03	4,20
9.	0,4175	0,82	89,3	278	74,49	4,21
10.	0,3970	0,82	93,9	292	78,34	4,28
11.	0,1985	0,41	93,9	292	156,7	5,39

Mittelwert für $[M]^D = + 286^0$.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,4297	+3,80	+71,1	+313	18,12	2,63
2.	1,2148	1,81	71,5	315	36,25	3,31
3.	1,1365	1,78	71,2	314	38,75	3,38
4.	0,6074	0,94	70,3	310	72,5	4,17
5.	0,5682	0,89	71,2	314	77,5	4,26
6.	0,4575	0,71	70,7	311	96,25	4,58
7.	0,3557	0,57	72,8	321	123,8	4,98
8.	0,2841	0,45	72,0	317	155,0	5,37
9.	0,2287	0,35	69,6	306	192,5	5,77
10.	0,1778	0,28	70,0	308	247,7	6,28
[11.	0,1420	0,24	76,8	338	310,1	6,77]
12.	0,1143	0,17	67,6	298	385,3	7,28
[13.	0,0889	0,13	66,5	293	495,3	7,91]
14.	0,0571	0,09	71,6	316	771,2	9,17

Mittelwert für $[M]^D = +312^0$.

III. α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorid.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	1,6730	+4,34	+117,9	+389	19,72	2,70
2.	1,5010	3,89	117,8	389	21,98	2,80
3.	0,8365	2,17	117,9	389	39,45	3,40
4.	0,7505	1,95	118,1	390	43,97	3,53
5.	0,4182	1,09	118,5	391	78,91	4,29

Mittelwert für $[M]^D = +390^0$.

H. n-Propylalkohol DK = 22,2

n-Propylalkohol „Kahlbaum" wurde über frisch geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und abdestilliert. Kp. 96,6—96,8^0. Bei den Messungen trat eine anormale Kurve auf, die die Vermutung aufkommen ließ, daß der Alkohol eine optisch aktive Verunreinigung enthalten müsse. Und in der Tat zeigte er im 2,2-dcm-Rohr eine Drehung von —0,18^0, im 4-dcm-Rohr —0,33^0. Bei der Destillation des Alkohols mittels eines Birektifikators ließ sich der optisch aktive Anteil nicht entfernen. Die Hauptmenge ging bei 96,5—97^0 über und zeigte eine Drehung von —2,20^0 (2-dcm-Rohr). Die Fraktion von 95,1—95,8^0 zeigt eine Drehung von —0,18^0; von 95,9—96,4^0 —0,18^0; von 96,4—96,5^0 —0,18^0; 97^0 —0,31^0. Ein n-Propylalkohol „Merck" zeigte sogar eine Drehung von —0,30^0 (2-dcm-Rohr). Ueber die Feststellung der aktiven Verunreinigung sind weitere Untersuchungen im Gange. Für die Messungen wurde der Alkohol mit der Drehung —0,18^0 benutzt. In den folgenden drei Tabellen sind unter $\alpha^{D\,1}$ die abgelesenen Winkel und unter — die abgelesenen Winkel +0,18^0 aufgeführt. $[\alpha]^D$ und $[M]^D$ sind auf $\alpha^{D\,1}$ berechnet.

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure.

Nr.	c	α^D	$\alpha^{D\,1}$	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,4390	+ 5,08	+ 5,26	+ 98,0	+ 305	12,75	2,34
2.	1,2195	2,44	2,62	97,7	304	25,50	2,94
3.	0,9715	2,00	2,18	102,0	317	32,01	3,18
4.	0,6145	1,15	1,33	98,4	306	50,61	3,70
5.	0,6097	1,13	1,31	97,7	304	51,01	3,71
6.	0,4857	0,90	1,08	101,1	314	64,03	4,00
7.	0,3022	0,47	0,65	97,8	304	102,9	4,69
8.	0,2428	0,34	0,52	97,3	303	128,1	5,04

Mittelwert für $[M]^D = + 308^0$.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium.

Nr.	c	α^D	$\alpha^{D\,1}$	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,3615	+ 3,55	+ 3,73	+ 71,8	+ 316	18,65	2.65
2.	1,1807	1,68	1,86	71,6	315	37,3	3,34
3.	1,0725	1,51	1,69	71,6	315	41,06	3,45
4.	0,6455	0,88	1,06	74,6	329	68,22	4,09
5.	0,5903	0,75	0,93	71,6	315	74,6	4,21
6.	0,5362	0,70	0,88	74,6	328	82,12	4,31
7.	0,3227	0,35	0,53	74,5	328	136,5	5,15
8.	0,2951	0,31	0,49	75,5	332	149,2	5,30
9.	0,2681	0,25	0,43	72,9	321	164,2	5,48
10.	0,1613	0,08	0,26	73,3	323	273,0	6,49
11.	0,1340	0,13	0,31	105,2	463	328,5	6,90

Mittelwert für $[M]^D = + 322^0$.

III. α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorid.

Nr.	c	α^D	$\alpha^{D\,1}$	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,3750	+ 6,23	+ 6,41	+ 122,7	+ 405	13,89	2,40
2.	1,9415	5,05	5,23	122,4	404	16.99	2,57
[3.	1,4380	3,90	4,08	129,0	426	22,95	2,84]
4.	1,1875	3,04	3,22	123,3	407	27,79	3,03
5.	0,9707	2,43	2,61	122,2	403	34,0	3,24
6.	0,7190	1,85	2,03	128,3	424	45,90	3,58
7.	0,5937	1,42	1,60	122,5	404	55,58	3,82
8.	0,4853	1,13	1,31	122,7	405	68,0	4.08

Mittelwert für $[M]^D = + 405^0$.

J. Mischung von Chloroform und Benzol

im Verhältnis 3 Volumen $CHCl_3$ und 1 Volumen C_6H_6. Chloroform DK = 5,14, Benzol DK = 2,28. Daraus berechnet sich für die Mischung die DK = 4,41.

Benzol „Kahlbaum, zur Molekulargewichtsbestimmung" wurde mit Natrium getrocknet. Kp. 79,8°.

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,6170	+ 5,85	+ 101,6	+ 316	11,88	2,28
2.	1,4620	3,29	102,3	318	21,27	2,77
3.	1,3085	2,92	101,4	315	23,77	2,87
4.	0,9150	2,07	102,8	320	33,99	3,24
5.	0,7310	1,65	102,6	319	42,54	3,49
6.	0,6542	1,47	102,1	318	47,54	3,62
7.	0,6190	1,39	102,1	317	50,24	3,69
8.	0,4575	1,02	101,3	315	67,98	4,08
9.	0,3655	0,81	100,7	313	85,09	4,40
10.	0,3095	0,70	102,8	320	100,5	4,65
11.	0,2287	0,52	103,3	321	136,0	5,14

Mittelwert für $[M]^D = +317^0$.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,2165	+ 3,53	+ 72,4	+ 319	19,9	2,71
2.	1,3450	2,15	72,7	320	32,7	3,20
3.	1,1082	1,77	72,6	320	39,7	3,41
[4.	0,6725	1,15	77,7	342	65,5	4,03]
5.	0,6515	1,03	71,9	317	67.6	4,07
6.	0,5541	0,89	73,1	322	79,5	4,30
7.	0,3362	0,53	71,7	316	131,0	5,08
8.	0,3257	0,51	71,2	313	135,2	5,13
9.	0,2770	0,45	73,8	325	159,0	5,42
10.	0,1681	0,27	73,0	322	262,0	6,40
11.	0,1628	0,26	72,6	320	270,5	6,47
12.	0,0814	0,13	72,6	320	541,0	8,15

Mittelwert für $[M]^D = +319^0$.

III. α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorid.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,3665	+ 6,48	+ 124,4	+ 411	13,94	2,41
2.	1,3850	3,80	124,7	412	23,83	2,88
3.	1,1832	3,24	124,5	411	27,89	3,03
4.	0,7350	2,04	126,2	416	44,90	3,55
5.	0,6925	1,91	125,4	414	47,65	3,63
6.	0,3675	1,03	127,4	420	89,79	4,48
7.	0,3462	0,95	124,7	412	95,32	4,57

K. Mischung von Schwefelkohlenstoff und Aethylalkohol

Gleiche Volumenteile beider Solventien wurden gemischt. Schwefelkohlenstoff DK = 2,63; Aethylalkohol DK = 25,8. Daraus berechnet sich die DK für die Mischung = 14,2.

Schwefelkohlenstoff „Kahlbaum" wurde zuerst mit Quecksilber geschüttelt, dann mit Paraffin und Phosphorpentoxyd destilliert. Kp. 46°.

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,6535	+ 6,77	+ 116,0	+ 361	11,72	2,27
2.	1,4910	3,76	114,6	356	20,86	2,75
3.	1,3267	3,38	115,8	360	23,44	2,86
4.	1,0060	2,56	115,7	360	30,91	3,14
5.	0,7835	1,94	112,5	350	39,69	3,41
6.	0,7455	1,89	115,2	358	41,72	3,47
7.	0,6633	1,68	115,1	358	46,89	3,61
8.	0,5030	1,29	116,6	363	61,83	3,95
[9.	0,3917	0,91	105,6	328	79,4	4,30]
10.	0,3727	0,92	112,2	349	83,44	4,37
11.	0,2515	0,66	119,3	371	123,7	4,98

Mittelwert für $[M]^D = + 359^0$.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,7925	+ 5,16	+ 84,0	+ 370	15,77	2,51
2.	1,3962	2,58	84,0	370	31,54	3,16
3.	1,3580	2,47	82,7	364	32,43	3,19
4.	1,2505	2,29	83,2	367	35,21	3,28
5.	1,0355	1,94	85,4	376	42,6	3,49
6.	0,9340	1,73	84,2	371	47,15	3,61
7.	0,6981	1,28	83,3	367	63,08	3,98
8.	0,6790	1,24	83,0	366	64,85	4,02
[9.	0,6252	1,29	93,4	413	70,43	4,13]
10.	0,5178	0,98	86,0	379	85,0	4,40
11.	0,4670	0,87	84,7	373	94,29	4,55
12.	0,3395	0,63	84,3	371	129,7	5,06
13.	0,3126	0,58	84,3	371	140,9	5,20
14.	0,2589	0,49	86,0	379	170,1	5,54
15.	0,2335	0,43	83,7	369	188,6	5,73

Mittelwert für $[M]^D = + 371^0$.

Das Chlorid war in der Mischung sehr schwer löslich. Es ließen sich nur geringe Messungen Substanz unter Erwärmung in Lösung bringen. Die Messungen ergaben weit auseinanderliegende Werte. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß sich beim Erwärmen infolge Verdampfens des Schwefelkohlenstoffs das Mischungsverhältnis von Schwefelkohlenstoff zu Aethylalkohol verschob.

L. n-Buthylalkohol DK = 19,2

n-Methylalkohol der Höchster Farbwerke wurde mit wasserfreiem Kaliumkarbonat getrocknet. Kp. 117°.

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,1610	+ 4,68	+ 98,4	+ 306	14,39	2,43
2.	1,4965	3,19	96,9	301	20,78	2,75
3.	1,0920	2,36	98,2	306	28,48	3,05
4.	0,9375	2,02	97,9	305	33,17	3,21
5.	0,8310	1,79	97,9	305	37,42	3,35
6.	0,6535	1,41	98,1	305	47,59	3,62
7.	0,5310	1,13	96,7	301	58,57	3,88
8.	0,5195	1,12	98,0	305	59,86	3,91
9.	0,4370	0,96	99,9	311	71,17	4,14
10.	0,3725	0,81	98,8	307	83,49	4,37
11.	0,3060	0,68	101,0	314	101,6	4,67
[12.	0,2385	0,49	93,4	290	130,4	5,07]

Mittelwert für $[M]^D = + 306^0$.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,2460	+ 3,63	+ 73,5	+ 324	19,61	2,70
2.	1,4005	2,27	73,4	324	31,44	3,16
3.	1,1855	1,93	74,0	326	37,15	3,34
4.	0,8010	1,29	73,2	322	54,98	3,80
5.	0,6435	1,04	73,5	323	68,43	4,09
6.	0,6320	1,02	73,4	323	69,67	4,12
7.	0,4320	0,72	75,8	334	102,0	4,67
8.	0,3215	0,53	74,9	330	137,0	5,16
9.	0,2830	0,44	70,7	311	155,6	5,38
10.	0,2235	0,35	71,2	313	197,0	5,82
11.	0,1865	0,30	73,1	322	236,1	6,18

Mittelwert für $[M]^D = + 323^0$.

III. α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorid.

Die Löslichkeit ist nur gering; größere Konzentrationen konnten nicht hergestellt werden.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	1,0465	+ 2,94	+ 127,7	+ 421	31,53	3,16
2.	0,8375	2,32	125,9	416	39,40	3,40
3.	0,6230	1,75	127,7	421	52,97	3,76
4.	0,3860	1,08	127,2	420	85,49	4,41
5.	0,3295	0,93	128,3	423	100,1	4,64

Mittelwert für $[M]^D = + 420^0$.

M. iso-Butylalkohol DK = 20,0

iso-Butylalkohol der Höchster Farbwerke wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet. Kp. 108^0.

I. α-Bromkampfer-π-sulfosäure.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	2,1660	+ 4,39	+ 92,1	+ 287	14,36	2,43
2.	1,9105	3,93	93,5	291	16,28	2,53
3.	1,2005	2,48	93,9	292	25,91	2,96
4.	0,9370	1,95	94,6	294	33,19	3,21
5.	0,8495	1,76	94,2	293	36,61	3,32
6	0,8135	1,67	93,3	290	38,23	3,37
7.	0,7115	1,45	92,6	288	43,71	3,52
8.	0,5275	1,08	93,1	289	58,96	3,89
9.	0,4710	1,00	96,5	300	66,03	4,04
10.	0,4065	0,86	96,2	299	76,51	4,25
[11.	0,2730	0,59	98,2	306	113,9	4,85]

Mittelwert für $[M]^D = + 292^0$.

II. α-Bromkampfer-π-sulfosaures Tetraäthylammonium.

Nr.	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	1,7705	+ 2,69	+ 69,1	+ 304	24,87	2,92
2.	1,6350	2,50	69,5	307	26,93	2,30
3.	1,0140	1,55	69,5	306	43,43	3,52
4.	0,9460	1,49	71,6	315	46,55	3,60
5.	0,6815	1,04	69,4	305	64,61	4,01
6.	0,4385	0,67	69,5	306	100,4	4,65
7.	0,3220	0,49	69,2	305	136,8	5,15
8.	0,2735	0,41	68,1	300	161,0	5,44
9.	0,2370	0,35	67,1	296	185,8	5,71

Mittelwert für $[M]^D = + 305^0$.

III. α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorid.

Nr,	c	α^D	$[\alpha]^D$	$[M]^D$	v	$\sqrt[3]{v}$
1.	1,1235	+ 3,11	+ 125,8	+ 415	29,37	3,09
2.	0,9645	2,67	125,8	415	34,22	3,25
3.	0,8350	2,30	125,2	413	39,52	3,41
4.	0,8140	2,25	125,6	415	40,54	3,44
5.	0,7350	2,01	124,3	410	44,90	3,55
6.	0,7325	2,02	125,3	414	45,05	3,56
7.	0,5320	1,45	123,9	409	62,03	3,96
8.	0,4735	1,32	126,7	418	69,69	4,12

Mittelwert für $[M]^D = + 414^0$.

Diskussion der erhaltenen Resultate

Außer den Messungen in den nichtwäßrigen Lösungsmitteln wurden die freie Säure und das Tetraäthylammoniumsalz auch in Wasser untersucht, um den Verlauf der Kurve der Molekularrotationen bei hohen Verdünnungen festzustellen. Leider erwies sich der kleine Polarisationsapparat hierfür als unzureichend. Es konnten bei den hohen Verdünnungen keine konstanten Werte erhalten werden. Der Ablesungs-

fehler von $\pm 0{,}02^0$ macht sich bei den kleinen Winkeln zu sehr bemerkbar. Auffallend war, daß bei den Messungen mit dem kleinen Apparate bei den Verdünnungen von v=325 bis v=380 ein Maximum auftrat. Aus diesem Grunde wurden mit dem größeren Apparate Messungen angestellt, die aber auch kein klares Bild ergaben. Es zeigte sich nur soviel, daß das Maximum von 311^0 sicher nicht vorhanden ist, sondern sich eventuell nur einige Grade über die anderen Werte erheben dürfte. Mit der freien Säure, bei der sich diese Erscheinungen hätten besser beobachten lassen, konnten leider aus Substanzmangel keine Messungen mehr angestellt werden. Bis zu einer Verdünnung von etwa v=200 stimmen die Werte beim Tetraäthylammoniumsalz gut überein, um dann bei weiterer Verdünnung erhebliche Differenzen zu zeigen. Die Werte schwanken zwischen 311^0—266^0. Die freie Säure wurde nur bis zu einer Verdünnung von v=151,2 gemessen.

Wie hätte sich das *Landolt-Oudemanns*sche Gesetz theoretisch in den organischen Lösungsmitteln äußern können?

1. Die Werte der Molekularrotationen in den verschiedenen Solventien sollten bei genügender Verdünnung für ein und dasselbe Objekt ein und demselben Endwert zustreben.

Betrachten wir unter diesem Gesichtspunkte zuerst die Werte für die freie Säure. Hier liegen die Endwerte in wäßriger Lösung bei 250^0. Am nächsten kommen diesem Werte, der je nach unserem Gesetz der Wert für das Ion sein soll, die Messungen in Methylalkohol mit 274^0, immerhin schon ein recht beträchtlicher Unterschied, der sich bei den Versuchen in der Mischung von Schwefelkohlenstoff und Aethylalkohol mit einem Werte von 358^0 um 108^0 vergrößert. Die Messungen in Methylalkohol und in Schwefelkohlenstoff + Aethylalkohol geben die beiden Extreme ab, zwischen denen die anderen Werte liegen. Da wir die Dissoziation als Ursache des Drehungsvermögens annehmen, so müssen wir berücksichtigen, daß die Dissoziationsverhältnisse, wie sie bei den in Wasser gemessenen Konzentrationen vorliegen, bei den organischen Lösungsmitteln noch lange nicht erreicht sind. Wenn wir unseren Berechnungen eine Verdünnung von $\sqrt[3]{v} = 5{,}25$ in wäßriger Lösung zugrundelegen, so erhalten wir nach dem *Walden*schen Gesetz $\varepsilon\sqrt[3]{v}$ = konstant dem gleichen Dissoziationsgrad in Methylalkohol bei $\sqrt[3]{v} = 13{,}88$. Aethylalkohol bei $\sqrt[3]{v} = 16{,}48$ und endlich in Chloroform, dem Solvens mit kleinen Dielektrizitätskonstanten, $\sqrt[3]{v} = 82{,}7$. Das sind Verdünnungen, die sich wohl nie polarimetrisch untersuchen lassen werden. Immerhin möglich ist jedoch, daß bei diesen Verdünnungen die Drehungs-

werte soweit gesunken sind, daß sie sich alle den in Wasser gefundenen Werten angleichen. Jedenfalls ist bei den gemessenen Verdünnungen hiervon noch nichts zu bemerken, und weitere Verdünnungen zu untersuchen wäre bei der Ungenauigkeit der hierbei erhaltenen Resultate zwecklos gewesen. Für das Tetraäthylammoniumsalz liegen die Verhältnisse genau so wie bei der freien Säure. Hier geben die gemessenen Endwerte für Wasser mit 268^0 und für Schwefelkohlenstoff + Aethylalkohol mit 370^0 einen Unterschied von 102^0. Dazwischen gruppieren sich die übrigen Lösungsmittel, von denen Methylalkohol mit 292^0 dem Wasser am nächsten kommt. Die unter 1. aufgestellte Möglichkeit kann praktisch nicht bestätigt werden, wenn auch die theoretische Möglichkeit offen gelassen werden muß, daß bei Messungen an extrem großen Verdünnungen eine Uebereinstimmung der Endwerte erreicht wird.

2. Die Werte der Molekularrotationen sollten in Abhängigkeit von der zunehmenden Ionenspaltung mit steigender Verdünnung einen deutlichen Gang aufweisen.

Betrachten wir zuerst den Verlauf der Kurven der freien Säure, so ergibt sich, daß von einer fallenden oder steigenden Tendenz praktisch keine Rede sein kann. Die geringe Neigung, die die Kurve in Chloroform zeigt, dürfte wohl auf Versuchsfehler zurückzuführen sein. Alle anderen Kurven verlaufen fast gerade, jedenfalls so, daß von einem deutlichen Gang nicht gesprochen werden kann. Genau so liegen die Verhältnisse bei den Kurven des Tetraäthylammoniumsalzes. Ein Gang der Kurve, der aber auch wohl in Versuchsfehlern begründet sein dürfte, ist nur bei den Messungen in Acetonitril schwach ausgeprägt.

3. Dieser Gang sollte in den Medien mit geringer Ionisierungstendenz weit mehr hervortreten als in den Medien mit großer Ionisierungstendenz und großer Ionenspaltung.

Als Solventien mit geringer Ionisierungstendenz kommen in Betracht $C_2H_5OH_4$, CS_2, $CHCl_3 + C_6H_6$, Tetrachloräthan und Chloroform. Da in diesen Medien nur eine geringe Ionenspaltung vorliegt und hauptsächlich einfache und polymere Molekeln vorhanden sind, die bei unseren beiden Elektrolyten eine größere Molekularrotation haben als das Ion, so müßte mit zunehmender Verdünnung, wenn eine größere Ionenspaltung auftritt, ein deutlicher, abfallender Gang auftreten, der um so schwächer wird, je mehr die Menge der Ionen zunimmt. Bei der freien Säure ist, wie schon ausgeführt, ein kleiner Gang der Kurve in Chloroform vorhanden. Bei den anderen Solventien mit kleiner Dielektrizitätskonstanten treten aber nur gerade Linien auf. Bei dem Tetraäthylammoniumsalz haben in diesen Solventien die Kurven keinen Gang.

4. In den Solventien, deren Dielektrizitätskonstanten nahe beieinander liegen, hätten bei zwei bestimmten Verdünnungen, bei denen der gleiche Dissoziationsgrad vorlag, die Molekularrotationen gleiche Werte haben müssen.

Vergleichen wir bei der Säure die Messungen von Essigsäureanhydrid und iso-Butylalkohol. Dem Dissoziationsgrade bei $\sqrt[3]{v} = 2{,}5$ in Essigsäureanhydrid entspricht ein solcher von der Verdünnung $\sqrt[3]{v} = 2{,}56$ in iso-Butylalkohol. Die Werte für die Molekularrotationen bei diesen Konzentrationen entsprechen $[M]^D = 301^0$ (Essigsäureanhydrid) und $[M]^D = 290^0$ (iso-Butylalkohol). Und so, wie an diesem einen Beispiele gezeigt wurde, stimmen bei den anderen Solventien ein gleicher Dissoziationsgrad mit der gleichen Molekularrotation nicht überein, weder bei der freien Säure noch bei ihrem Tetraäthylammoniumsalz.

5. In den Medien von verschiedener chemischer Natur und divergierender Kraft, z. B. C_2H_5OH und $CHCl_3$ u. a., sollten ein und dasselbe Objekt ganz verschiedene Molekulardrehungen zeigen.

Betrachten wir zuerst die Resultate unserer Messungen in Chloroform und Aethylalkohol bei der freien Säure. Einmal haben wir in Chloroform ein Solvens, in dem eine erhebliche Assoziation der gelösten Salzmolekeln binärer Elektrolyte stattfindet, das andere Mal in Aethylalkohol ein Medium, in dem neben polymeren und vorwiegend einfachen Molekeln schon eine erhebliche Ionenspaltung auftritt. Und trotzdem sehen wir in den Werten für die Molekularrotationen keinen großen Unterschied. Beide Werte — Aethylalkohol 295^0, Chloroform 289^0 — zeigen nur eine Differenz von 6^0. Beim Tetraäthylammoniumsalz haben wir zwischen Aethylalkohol mit 317^0 und Chloroform 310^0 einen Unterschied von 7^0. Oder vergleichen wir die Werte für Chloroform mit denen für Acetonitril, das ja ein noch weit stärker dissoziierendes Solvens ist als Aethylalkohol. Bei der freien Säure haben wir einen Unterschied der Molekularrotationen von 3^0 (Chloroform 289^0, Acetonitril 286^0), beim Tetraäthylammoniumsalz 2^0 (Chloroform 310^0, Acetonitril 312^0).

6. Die Drehungskurven hätten in der Reihenfolge der Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel aufeinanderfolgen müssen.

Die errechneten Mittelwerte für die Molekularrotationen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Solvens	DK	$[M]^D$ frei Säure	$[M]^D$ Tetrasalz	$[M]^D$ Chlorid
1. Wasser	81,0	+ 251 °	+ 272 °	—
2. Acetonitril	38,8	286	312	+ 390
3. Methanol	31,2	274	299	389
4. Aethanol	25,8	295	317	412
5. n-Propanol	22,2	308	322	405
6. Essigsäureanhydrid	20,5	301	329	424
7. iso-Butanol	20,0	292	305	414
8. n-Butanol	19,2	306	323	420
9. $C_2H_5OH + CS_2$	14,2	359	371	—
10. $CHCl_3 + C_6H_6$	4,41	317	319	414
11. Tetrachloräthan	8,15	320	330	439
12. Chloroform	5,14	289	310	432

Sowohl Säure als auch Salz zeigen keine Uebereinstimmung zwischen Dielektrizitätskonstante und Molekularrotation. Dies tritt besonders hervor bei Chloroform, Chloroform + Benzol und Schwefelkohlenstoff + Aethylalkohol. Beiden Elektrolyten ist folgendes gemeinsam: Wasser und Methylalkohol zeigen die niedrigsten Werte, Tetrachloräther und Schwefelkohlenstoff + Aethylalkohol die höchsten. Die dazwischen liegenden Werte für die übrigen Lösungsmittel sind verschieden bei den beiden aktiven Körpern.

7. Die freie Säure und das Tetraäthylammoniumsalz als typische stark dissoziierte Elektrolyte hätten in demselben Solvens annähernd die gleiche Molekularrotation bei der gleichen Verdünnung haben müssen.

Um diesen Punkt zu betrachten, müssen wir berücksichtigen, daß die freie Säure nicht rein gewesen ist. Da ihre Molekularrotation in wäßriger Lösung gleich der des Tetraäthylammoniumsalzes sein muß, so müssen sich ja auch die Drehungen der reinen Säure für die übrigen Lösungsmittel aus dem Verhältnis zwischen Salz und Säure in wäßriger Lösung errechnen lassen. In der folgenden Tabelle sind diese Werte zusammengestellt. Die Berechnung ist aus den Mittelwerten (Tabelle S. 30) erfolgt.

Solvens	gef. $[M]^D$ der Säure	berechneter Wert für $[M]^D$	Tetraäthylsalz
Wasser	+ 251 °	+ 272 °	+ 272
Aethanol	295	318	317
Methanol	274	295	299
Chloroform	289	311	310
Tetrachloräthan	320	345	330
Essigsäureanhydrid	301	324	329
Acetonitril	286	308	312
n-Propanol	308	332	322
$CHCl_3 + C_6H_6$	317	340	319
$C_2H_5OH + CS_2$	359	387	371
n-Butanol	306	330	323
iso-Butanol	292	314	305

Die Uebereinstimmung zwischen Salz und Säure müßte in den Medien mit großer Dielektrizitätskonstante besonders hervortreten, da ja dann bei großer Ionenspaltung das Ion die Drehungswerte für beide in gleicher Weise beeinflussen müßte. Bei Acetonitril und Methylalkohol haben wir eine Differenz von 4^0. Aethylalkohol ergibt für beide die gleichen Werte, während n-Propylalkohol, ein Solvens mit noch recht großer Ionisierungstendenz, einen Unterschied von 10^0 aufweist. Bei den Medien mit kleiner Dielektrizitätskonstante weisen die Messungen in Chloroform + Benzol eine Differenz von 21^0 und in Aethylalkohol + Schwefelkohlenstoff eine solche von 16^0 auf. Auch in den übrigen Lösungsmitteln zeigt sich eine mehr oder weniger große Differenz.

Wir hatten eine Reihe von Möglichkeiten in Betracht gezogen, unter denen sich das *Landolt-Oudemanns*sche Gesetz theoretisch äußern könnte in den nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Aber keine dieser Möglichkeiten ist weder an der Säure noch an dem Tetraäthylammoniumsalz eindeutig bestätigt gefunden worden. Es kann daher der Einfluß der Dissoziation auf das Drehungsvermögen mit der Verdünnung und mit der Natur des Solvens nicht einwandfrei festgestellt werden.

Zum Vergleich mit unseren beiden Elektrolyten hatten wir Messungen ausgeführt mit einem Nichtelektrolyten, dem α-Bromkampfer-π-sulfochlorid. Irgendeine Uebereinstimmung zwischen den drei Objekten ist nicht vorhanden. In den gemessenen Verdünnungen zeigt sich ein gradliniger Verlauf der Drehungskurven. Bemerkenswert sind nur die Messungen in Chloroform beim Chlorid. Während bei den beiden Elektrolyten Werte erhalten werden, die etwas höher sind als die für Acetonitril nähern sie sich beim Chlorid denen im Tetrachloräther.

Eine Erklärung der Veränderlichkeit des Drehungsvermögens einerseits mit der Verdünnung andererseits mit der Natur des Lösungsmittels kann auch durch vorliegende Arbeit nicht gegeben werden. Die Ansicht *P. Waldens*[5]), die er schon 1904 äußerte, daß das Drehungsvermögen von Nichtelektrolyten durch eine Anlagerung der Molekel des Lösungsmittels an den optisch aktiven Körper bestimmt wird, dürfte auch auf Elektrolyte für die verschiedenen Solventien zutreffen. Auch die Aenderung des Drehungsvermögens mit der Verdünnung soll nach *A. Hantzsch*[6]) auf Solvatation beruhen.

5) B. B. 38, 404 (1904).
6) a. a. O.

Zusammenfassung

1. In der vorliegenden Arbeit wurden polarimetrische Messungen ausgeführt in Wasser, Methylalkohol, Aethylalkohol, n-Propylalkohol, n-Butylalkohol, iso-Butylalkohol, Acetonitril, Essigsäureanhydrid, Chloroform, Tetrachloräthan, Chloroform + Benzol und Schwefelkohlenstoff + Aethylalkohol an
   a) der α-Bromkampfer-π-sulfosäure,
   b) des α-bromkampfer-π-sulfosauren Tetraäthylammoniums
   und c) des α-Bromkampfer-π-sulfosäurechlorids.
2. Das *Landolt-Oudemanns*sche Gesetz wurde nicht für organische Lösungsmittel bestätigt gefunden.
3. Eine eindeutige Erklärung für die Ursachen der Veränderlichkeit des Drehungsvermögens mit der Verdünnung und mit der Natur des Lösungsmittels ließ sich nicht geben.
4. Zwei Proben n-Propylalkohols des Handels waren optisch aktiv. Die Verunreinigungen konnten durch Destillation nicht entfernt werden.

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. *P. Walden* im Chemischen Institut der Universität Rostock ausgeführt. Herrn Professor Dr. *P. Walden*, meinem hochverehrten Lehrer, spreche ich an dieser Stelle meinen allerherzlichsten Dank aus für das große Interesse und die jederzeit bereitwillige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung meiner Arbeit stets hat zuteil werden lassen.